

2/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0001306696

WPI ACC NO: 1977-45278Y/

**(6)-Oxo anthra-(1,9-c,d)-pyrazole derivs. - as useful photoinitiators in polymerisable printing plate coatings**

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Inventor: FRASS W

**Patent Family** (10 patents, 8 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
BE 849868	A	19770624				197726 B
DE 2558812	A	19770707	DE 2558812	A	19751227	197728 E
NL 197614410	A	19770629				197728 E
JP 52083369	A	19770712				197734 E
US 4101327	A	19780718	US 1976753875	A	19761223	197840 E
FR 2400222	A	19790413				197920 E
GB 1576218	A	19801001				198040 E
CA 1088057	A	19801021				198046 E
JP 1985037456	B	19850826				198538 E
DE 2558812	C	19870430	DE 2558812	A	19751227	198717 E

Priority Applications (no., kind, date): DE 2558812 A 19751227

#### Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
BE 849868	A	FR			
CA 1088057	A	EN			

#### Alerting Abstract BE A

Anthrapyrazole derivs. of formula (I) are new. In (I) R' is 1-6C alkyl substd. by OH, alkoxy, alkoxycarbonyl or acyl; 7-10C aralkyl; 3-18C alkylcarbonyl, or arylsulphonyl; and R" is H, alkoxy or halogen.

Cpds. (I) are useful as photoinitiators in copying materials comprising a polymer binder, an ethylenically unsatd. polymerisable cpd. and the (I). The cpds. (I) are compatible with a wide range of base resins and have good solubility in the solvents used in the prodn. of copying materials. They do not deteriorate or crystallise on storage and have a good photoinitiating effect, e.g. in the prodn. of printing plates.

**Title Terms/Index Terms/Additional Words:** OXO; ANTHRA; PYRAZOLE; DERIVATIVE ; USEFUL; PHOTOINITIATOR; POLYMERISE; PRINT; PLATE; COATING

#### Class Codes

International Classification (Main): C07D-231/54

(Additional/Secondary): C07D-261/20, C07D-275/04, C07F-007/10, C08F-002/50 , G03C-001/68, G03F-007/10, G03G-005/07

US Classification, Issued: 430286000, 430919000, 430920000, 522063000, 522121000, 548356500

File Segment: CPI; EngPI

DWPI Class: A89; E13; G05; G06; P83; P84

Manual Codes (CPI/A-M): A02-A09; A12-L01; A12-L02B; A12-W07C; E06-D18; E06-E05; E06-F05; G05-A; G06-D05; G06-F03D

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開  
昭52—83369

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和52年(1977)7月12日  
C 07 D 231/54 16 E 36 6804—44  
G 03 C 1/68 103 B 1 6906—27 発明の数 2  
G 03 F 7/02 116 A 415 7265—27 審査請求 未請求

(全 11 頁)

④光開始剤として働く新規化合物及び該開始剤  
を含有する感光性複写材料

②特 願 昭51—160860  
②出 願 昭51(1976)12月27日  
優先権主張 ②1975年12月27日③西ドイツ国  
②P2558812.9  
⑦発 明 者 ヴエルナー・フラス

ドイツ連邦共和国ナウロート・  
エルプセンアツカー37

⑦出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ  
ヤフト  
ドイツ連邦共和国フランクフル  
ト・アム・マイン80  
⑦代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデル  
ホフ 外1名

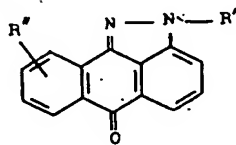
明 細 書

1 発明の名称

光開始剤として働く新規化合物及び該開始剤  
を含有する感光性複写材料

2 特許請求の範囲

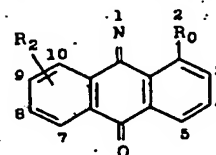
1. 一般式 I :



〔式中 R' はヒドロキシル、アルコキシ、アル  
コキシカルボニルもしくはアシルによつて置  
換された、炭素原子数 1～6 のアルキル基、  
炭素原子数 7～10 のアルアルキル基、炭素  
原子数 3～18 のアルキルカルボニル基もし  
くはアリアルシルホニル基であり、R' は水素  
、アルコキシ基もしくはハロゲンである〕に  
よつて表わされる化合物

2. 少くとも 1 種のポリマーの結合剤、少くと  
も 1 種のエチレン系不飽和の重合可能な化合

物及び光開始剤として少くとも 1 種の多核稠  
環状炭素化合物を含有する感光性複写材料  
において、光開始剤が一般式 I :



〔式中 R<sub>0</sub> は O、S もしくは NR<sub>1</sub> を表わし、  
R<sub>1</sub> は水素、炭素原子数 1～6 の飽和又は不  
飽和の非置換アルキル基、ヒドロキシル、ア  
ルコキシ、アルコキシカルボニル、アシル、  
アシルオキシ及び／又はハロゲンによつて置  
換された、炭素原子数 1～6 の飽和又は不飽  
和のアルキル基、炭素原子数 7～10 のアル  
アルキル基もしくは炭素原子数 2～18 のア  
シル基もしくは一般式 I'-(C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>-O)<sub>n</sub>-C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>-OH  
又は -(C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>-O)<sub>n</sub>-C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>-OCH<sub>3</sub> ( a = 2～4  
、 n = 1～10 ) のポリアルキレシオキシド  
基を表わし、R<sub>2</sub> は水素、アルコキシ基、炭

炭素原子数1～6のアルキル基又はハロゲンを  
 含む化合物であることを特徴とする感  
 光性複写材料

3.  $R_1$  が炭素原子数2～18の脂肪族カルボ  
 ン酸のアシル基である、特許請求の範囲第2  
 項記載の複写材料
4.  $R_2$  が炭素原子数6～8のアリールスルホ  
 ニル基である、特許請求の範囲第2項記載の  
 複写材料
5.  $R_3$  がヒドロキシ基によつて置換された、  
 炭素原子数1～6のアルキル基である、特許  
 請求の範囲第2項記載の複写材料
6. 支持体上に感光性層の形で存在する、特許  
 請求の範囲第2項記載の複写材料
7. 溶剤中に溶解して存在する、特許請求の範  
 囲第2項記載の複写材料

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、新しい部類の光重合開始剤(Photo-  
 initiator、以下光開始剤と略記)ならびにこ  
 れを用いて製造した複写材料に関する。

ベンゾアントロンが光化学反応開始剤として記  
 載されている。

多数のこれら化合物の欠点は、それらが全く  
 特定の感光性層にのみ適しており、他の光重合  
 可能ないしは光架橋可能な複写材料中では完全  
 にその効力を失ふことである。

例えば西ドイツ国特許公開公報第14959  
 7,3号に引用されたヒドラゾンのような他の光  
 開始剤は、その感光性を高めるために、適当な  
 色素増感剤の添加を必要とする。

他の光開始剤、例えば多核キノンは、光重合  
 に際して比較的僅かの架橋度しか惹起しないの  
 で、暗黒部分と露光部分との識別は大幅の  
 開始剤を使用するときにはじめて成功するにす  
 ぎない。

他の場合において、被複製の製造に使用され  
 る溶剤に対する光開始剤の溶解性が低くである  
 かないしは多数の光開始剤は例えば結合剤及び  
 /又は単独体、染料、可塑剤等のような、被複  
 写中に付加的に存在する物質とは十分に相溶性

今日、複写技術において使用するような感光  
 性複写材料は、液状でもしくは固体膜として支  
 持体上に存在し、主成分として少くとも1種の  
 結合剤、少くとも1種のエチレン系不飽和の重  
 合可能な化合物及び少くとも1種の光開始剤を  
 含有する。

エチレン系不飽和の重合可能な化合物とは、  
 付加重合しうる低分子の多官能性モノマーなら  
 びに光架橋を受ける多重不飽和の高分子化合物  
 を要する。

不飽和化合物の光重合もしくは光架橋のため  
 の公知光開始剤は、ヒドラゾン、メルカプト化  
 合物、ビリリウム塩ないしはチアビリリウム塩  
 、カルコン、ジベンザルケトン、芳香族ケトン  
 ないしはジケトン、アントラキノンのないしはフ  
 ェナントレンキノンの多核キノン、ならびにベ  
 ンゾアントロン及びその誘導体である。

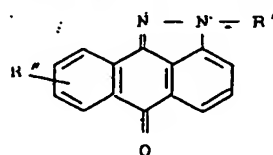
さらに、文献には例えばベンゾチアゾール  
 及びベンゾチアゾリン誘導体、キノキサリン、  
 キナゾリン、アクリジン、フェナジン及びアザ

でない。

不十分な相溶性は、殊に複写材料が不都合な  
 貯蔵条件下で大きな温度変化を受けたときに、  
 しげしば複写材料自体にも認められる。光開始  
 剤の溶出及び/又は晶出が生じ、このため感光  
 度が低下する結果となり、付着がとぎとぎとして著  
 しく悪くなり、複写材料の貯蔵性が強く損なわ  
 れる。

本発明の課題は、上記の欠点を有せずかつ殊  
 に分子の開始剤作用に責任のある基と関係のない  
 分子への単なる関与によつて、化合物の溶解  
 性及びその種々の基質との相溶性を広範囲に  
 変えることができる、新規部類の光開始剤を提  
 案することであつた。

本発明によれば一般式I:

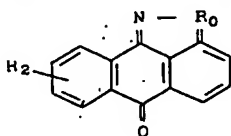


[式中R'はヒドロキシル、アルコキシ、アルコ

キシカルボニルもしくはアシルによつて置換された、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数7～10のアルアルキル基、炭素原子数3～18のアルキルカルボニル基もしくはアリースルホニル基であり、 $R^2$ は水素、アルコキシ基又はハロゲンである〕によつて示される化合物を提案する。

ところで、その分子構造が新規光開始剤に近縁である公知化合物も同様に光開始剤として有効であることが判明した。

従つて、本発明によればさらに、主成分として少くとも1種のポリマーの結合剤、少くとも1種のエチレン系不飽和の重合可能な化合物及び光開始剤として一般式Ⅱ：



〔式中  $R_0$  はO、Sもしくは $NR_1$ を表わし、 $R_1$ は水素、炭素原子数1～6の飽和又は不飽和の

始剤は、母体 ( $H_1 \cdots H$ ) からジメチルホルムアミド中で相応するエポキシドとの反応によるかしくはピリジン中で酸塩化物との反応によつて製造される。化合物は淡黄ないし暗赤色に着色していて、その吸収極大は360 m $\mu$ ～450 m $\mu$ の範囲内にある。

一般式Ⅰに相当する6-オキソ-アントラ- (1, 9-cd)-ピラゾール-2 (6H) 型の詳細な化合物の例としては、 $R'$ 及び $R''$ で置換された次の化合物が挙げられる、但し $R'$ はヒドロキシ、アルコキシ、アルコキシカルボニルもしくはアシルによつて置換された、炭素原子数1～6、特に炭素原子数2～4のアルキル基であり、この場合数1～6は置換アルキル基中に直鎖状に配列されている炭素原子の数を表わし、 $R'$ はさらに炭素原子数7～10のアルアルキル基、特にベンジルないしはトリル、及び炭素原子数3～18のアルキルカルボニル基 (=アルカノイル基)、例えばプロピオニルないしステアシル、もしくはアリースルホニル基、特

に置換アルキル基、ヒドロキシ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アシル又はアシルオキシ及び/又はハロゲンによつて置換された、炭素原子数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、炭素原子数7～10のアルアルキル基、炭素原子数2～18のアシル基もしくは一般式：  
 $-(C_{11}H_{2a}-O)_n-C_6H_{2b}-OH$  又は  $-(C_6H_{2b}-O)_n-C_6H_{2a}-OCH_3$  ( $a = 2 \sim 4$ ,  $n = 1 \sim 10$ ) のポリアルキレンオキシド基を表わし、 $R''$ は水素、アルコキシ基、炭素原子数1～6のアルキル基又はハロゲンを表わす〕の多核炭素環状複素化合物少くとも1種を含有する感光性複写材料を提案する。

炭素環の基本構造に種々の置換分を有していてもよい本発明による新規化合物は、良好な溶解性、高粘度の光重合体複写材料中での僅かな結晶化の傾向及び種々の隣組成における良好な相溶性によつてすぐれている。

式Ⅰによる6-オキソ-アントラ (1, 9-cd)-ピラゾール-2 (6H) 型の新規光開

きにベンゾスルホニルないしはトシルであつてもよく、 $R''$ は7-、8-、9-又は10位、有利に10位に存在していてもよく、アルコキシ基、特にメトキシないしはエトキシ、又はハロゲン、特に塩素ないしは臭素を表わす。

本発明により提案された感光性複写材料に使用しうる光開始剤は最初に記載した式Ⅱから誘導され、式中  $R_0$  はO、Sもしくは $NR_1$ を表わし、 $H_1$ は水素、炭素原子数1～6、特に炭素原子数2～4の低級非置換アルキル基、ならびにヒドロキシ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アシルによるかしくはハロゲン、特に塩素ないしは臭素によつて置換された、炭素原子数1～6、特に炭素原子数2～4のアルキル基を表わし、数1～6は置換アルキル基中に直鎖状に配列された炭素原子の数を表わし、 $H_2$ はさらにアリル基、炭素原子数7～10のアルアルキル基、特にベンジルないしはトリル、及び炭素原子数2～18のアシル基、特にアセチルないしステアシル、ベンゾイル、メトキシ

ベンジル、エトキシベンジル、ノチルベン  
ジル、ベンゾスルホニルもしくはトシルであ  
つてもよい。

炭素分 R<sub>2</sub> は 7-、8-、9-又は 10 位；  
特に 10 位に存在していてもよく、水素、炭素  
原子数 1~6 のアルキル基、特にメチルないし  
はエチル、アルコキシ基、特にメトキシないし  
はエトキシ、もしくはハロゲン、特に塩素ない  
しは臭素を要する。

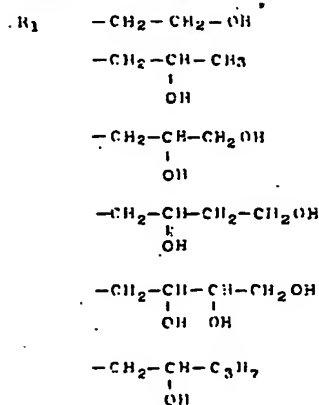
表 I は、式 I による本発明により保護される  
型の適当な光開始剤の選択を包含する。

この表からの化合物の連続番号は、記号の災  
害例においてそれぞれ使用された光開始剤を特  
徴づけるために利用する。

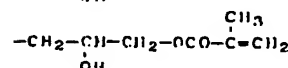
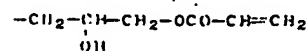
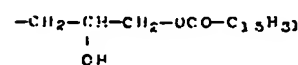
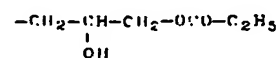
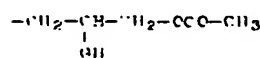
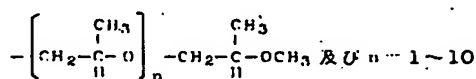
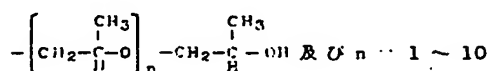
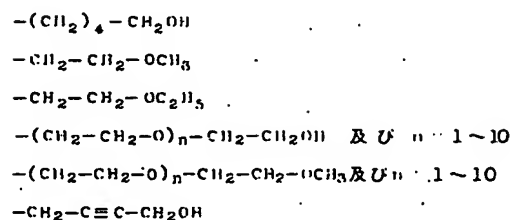
表 I		融点			
No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	融点	N 実測値	S 計算値
1	ブチル	H	110-112°	10.3	10.8
2	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	147-149°	9.8	10.1
3	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	151-153°	9.7	10.1
4	ベンジル	H	183-185°	8.7	9.0

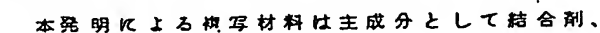
25	CH <sub>2</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	153-154°	8.6	8.6
26	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> Cl	Cl	165-167°	8.0	8.1
27	COCH <sub>3</sub>	Cl			
28	R <sub>0</sub> = O	H			
29	R <sub>0</sub> = S	H			

他の適当な光開始剤は、同様に一般式 II (R<sub>0</sub>  
NH<sub>2</sub>) から誘導される F 記に列挙する化合物  
であり、この場合



5	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	206-208°	8.7	9.1
6	CH <sub>2</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	220-221°	8.2	8.3
7	CH <sub>2</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	146°	9.3	9.6
8	COCH <sub>3</sub>	H	213°		
9	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	172-173°	10.0	10.1
10	CCC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	157-158°	9.7	9.7
11	COC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	105-106°	7.8	8.1
12	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	225-228°	8.8	8.6
13	CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P(OCH <sub>3</sub> )	H	229-230°	8.0	7.9
14	SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P(CH <sub>3</sub> )	H	184-186°	7.1	7.5 7.5 8.5
15	ベンジル	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	204-206°	7.7	7.9
16	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	211-212°	8.0	8.0
17	CH <sub>2</sub> -CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	189-190°	8.3	7.3
18	CH <sub>2</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	160-162°	8.1	8.3
19	COCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	253-256°	8.8	9.1
20	COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	229-231°	8.5	8.7
21	COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	222-223°	8.1	8.4
22	COC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	165-166°	7.1	7.4
23	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	134-136°	7.0	7.6
24	CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P(OCH <sub>3</sub> )	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	229-231°	7.1	7.0





同様に、西ドイツ国特許公開公報第2064079号から公知のクレタン基含有モノマーないしは西ドイツ国特許公開公報第2361041号から公知のピュレット基  $\text{-(}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-}\text{)}$  を含有するモノマーが使用される。

ポリビニルシンナメート及び不飽和エステル  
のプレポリマー、例えばジアリルイソフタレー

モノマーとしては例えば市販のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、なかんずくジエチレングリコール、トリ―、テトラ―及びポリエチレングリコール、トリメチロールエタン及びトリメチロールプロパンのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、ジグリセリンジアクリレート、グアヤコールグリセリンエーテルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、2, 2―ジメチロールブタンオール―(3)―ジアクリレート、米国特許第3261686号明細書に記載されているようなペンタエリスリツトの不飽和エステル、トリメチロールプロパン、エチレンオキシド及びアクリル酸ないしはメタクリル酸からの米国特許第3380831号による反応生成物及びヒドロキシル基含有ポリエステルのアクリレートないしはメタクリレートが適当である。最後のもの及び本発明による光重合体層において使用

市販のモノマーもしくはは有利に自身で製造したモノマーを使用する場合、これらモノマーは普通、熱により誘発される重合を阻止する抑制剤を少量（約 50 ~ 100 ppm）含有している。

熱抑制劑としてはなかなずく次の化合物が適当である：

—603—

トール、塩化第一銅、2,6-ジエーニブチル- $\beta$ -クレゾール、フェノチアジン、ビリジン、ニトロベンゾール及びジニトロベンゾール、 $\alpha$ -ナフトルキノン、クロラニルならびに例えばチオニン、ブルーOのようなチアジン染料。

さらに、光重合可能な複写材料は、公知方法で1種以上の結合剤、例えば溶剤に可溶のポリアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルー(メト)---アクリレート、ポリビニルブタール、セルロースエーテル又はセルロースエステル、ポリアルキレンエーテル、グリコールと二塩基性酸との縮重合体、アルカリに可溶かもしくは膨潤しないしは軟化可能のステロール/無水マレイン酸共重合体、エチレンと無水マレイン酸ないしは西ドイツ国特許公開公報第2064080号によるアルギルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、西ドイツ国特許公開公報第2363806号によるステロール、アルキルメタクリレート及びメタクリル酸からのターポリマー、西ドイツ国特許第2027466号

によるメチルメタクリレートと $\alpha$ -ナフトルオールスルホニル)-カルバミン酸-( $\beta$ -メタクリルオキシ)-エチルエステルからの共重合体、マレイネート樹脂、テルペンフェノール樹脂その他を含有していてもよい。

現像はしばしば水-アルカリ性現像液を用いて実施されるので、とくにアルカリ可溶かもしくはアルカリ水溶液中で軟化可能である結合剤が使用される。このような結合剤の例はステロールと無水マレイン酸との共重合体及びアルキルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、ステロール、アルキルメタクリレート及びメタクリル酸からのターポリマーならびに西ドイツ国特許公開公報第2205146号に記載されたコポリマーである。

複写材料にはさらに可塑剤、付着助剤、水系供与体、酸素受容体、染料、顔料、色素形成体、UV吸収剤及び感光調節剤を添加することができる。

これら添加物の種類及び量は、本発明による

複写材料に規定された利用範囲による。この場合付加的に、添加した物質は光開始工程に必要な化学種の過大分を吸収せず、従つて実際の感光度を低下するように配剤すべきである。

可塑剤としてはなかなんずくジブチルフタレート、ジイソオクチルアジベート、硝酸エステル、アルキル及びアリール炭酸エステル、塩素化パラフィン、グリコールないしは脂肪族ポリオールが適当である。高い空気中湿度において十分な貯蔵性を保証したい場合には、とくに水に不溶の可塑剤を使用する。

付着助剤は、感光性複写材料が、例えば光抵抗材料として使用する場合には特別な負荷を受けるときには常に使用される。この場合、付着助剤としてはモノマー又はポリマーの有機シラン、例えば米国特許第3645722号、同第3622234号及び同第3827908号明細書に記載されているような窒素含有複素環化合物、西ドイツ国特許公開公報第2028773号による複素環状メルカプタンならびに

西ドイツ国特許公開公報第2448821号によるメルカプトアルカン酸アニリドないしは西ドイツ国特許公開公報第2448750号によるメルカプトアルカン酸エステルが有利であることが立証された。

水系供与体としては公知方法において例えば脂肪族エーテル結合を有する物質もしくは環状 $\beta$ -ジカルボニル化合物を使用することができる。場合により、この作用は結合剤もしくは重合可能な物質が不安定な水系原子を有する場合には、これらのものに引受させることができる。

さらに、光重合可能な複写材料は、造形剤として作用するとともに増強化作用をなす染料及び/又は顔料を含有していてもよい。例となる染料は例えば米国特許第3218167号及び同第3884693号明細書に記載されている。

さらに、本発明による複写材料はハレーション防止フィルタとして役立つ紫外線吸収剤を含

有していてもよい。適当な非有色化合物は例えば西ドイツ国特許公開公報第2243182号に記載されている。

本発明の範囲内では感光性複写材料中の重要な成分の次の重量分布が有利に選択され、この場合記載の%は全固体含量に対する重量%である：結合剤15～99%；モノマー1～75%；光開始剤0.1～10%；水系供与体0.5～10%；可塑剤0～15%；付着助剤0～15%；染料又は顔料0～30%。

本発明による感光性複写材料は、工業上溶液もしくは分散液の形で、例えば消費者が自分で例えば型部品彫刻用、プリント配線板ないしは覆板、ネーム・プレート、スクリーン印刷原板その他の製造に使用される個々の支持体上に設け、乾燥した後露光し、画像により現像するいわゆる複写ラッカーとして使用することができる。この場合、感光性複写材料の成分は適当な溶剤に溶かす。溶剤としてはアルコール、ケトン、エステル、エーテル、アミド、炭化水素等が

適当である。この場合グリコールもしくはケトアルコールの部分エーテルが有利な溶剤であることが立証された、しかしながら溶剤の選択は結合剤の選択に十分に左右される。

本発明による感光性複写材料はことに、印刷原板、レリーフ写真、防蝕材、型板、母型、スクリーン印刷板、コピー等を製造するための、支持材料上に存在する光重合可能な固体層の形で市販することができる。とくに重要な用途は、平版、凸版及び凹版印刷用の貯蔵可能なプレセンスタイズド印刷原板の形成である。

支持材料の被覆は、相応する有機溶剤もしくは溶剤混合物から、しかも流しかけ、スプレーもしくは浸漬によつて行なわれる。

所支持体としては例えばマグネシウム、亜鉛、銅、機械的、化学的及び電気化学的に粗面化せるアルミニウム、陽極酸化アルミニウム、銅が適当であり、またポリエステルないしはアセテートシート、ペルロンガーゼ等も適当であつて、その表面は必要に応じ前処理されてい

もよい。この場合、支持材料は最終的な支持体として働くかもしくは中間的な支持材料としてそれから感光性複写材料が加工すべき加工片上へ薄板にして転写される。その厚さが数/10mmであつてもよい厚い光重合体層の製造には、本発明による複写材料を、溶剤に溶解しないで、例えば3本ロール装置で押出し、例えば30000～50000kgで、90℃で1分間支持シート上へ水圧で圧着することができる。

一般に、本発明による感光性複写材料は、架橋だけをエチレン系不飽和モノマーの重合によつて行なう場合には、露光の間大気中の酸素に対して遮断するのが有利である。それというのも空気中の酸素は断中に形成するラジカルを極めて容易に捕捉して不活性にするからである。このような遮断は簡単な方法で、例えば西ドイツ国特許公開公報第1572153号及び同第2036585号に記載されているような酸素不透過性保護層によつて行なわれる。

感光性複写材料中に光化学的架橋反応に関与

しうる高分子化合物を使用し、架橋を導くもしくは主として低分子のアクリレートもしくはアルキルアクリレートによつて行なわない場合には、このような保護層は必要でない。その理由はこの光架橋反応は酸素の存在でも所望のラジキュエーションないしは露光部分と非露光部分を生じるからである。

感光性複写材料を用いて製造された記録材料は、一面では適当な支持体ないしは複写紙上に画像をつくるのに役立つ、他面では印刷原板、スクリーン、防染材等として使用されるレリーフの製造に役立つ。さらに、感光性複写材料は、表面硬化剤として使用することのできる紫外線硬化性ラッカーを調製するために使用することもできる。乾燥は光化学的に、従つて特に迅速にかつ環境汚染なしに行なわれる。

印刷原板、スクリーン、防染材等は適当な記録



材料から実地で常用の方法で製造される、つまり適当な順図の下で露光した後、可溶性のままの画像不在部分を適当な溶剤、例えばアルカリ水溶液で処理することによつて除去する。

現像は他の方法によつて、しかも実地において公知の、硬化せる画像部分と硬化されてない画像不在部分との間の他の物理的相違、例えば融点、粘着性、付着性、光学的透明度における相違を利用して実施することでもできる。

次に実施例につき本発明を詳述する。

最の記載はすべて、別記しない限り、重量値であるものとする。

記号  $\phi$  (重量部) と  $\psi$  (容量部) とは、相互に  $\phi/\psi$  のような関係にある。

#### 例 1

式 I の本発明による化合物は、下記の製造法のどれかに従つて合成することができる：

##### A 法

6-オキソ-アントラ(1,9-cd)ピラゾール2(6H) (式 I,  $R' = H$ ;  $R'' = H$ )

2~3℃上昇する。約20分後に沈殿物が析出しはじめる。反応混合物を3時間放冷し、次にこれを氷水1500.0容量部上に注ぐ。その際黄色沈殿物が析出する。

沈殿物を吸引濾過し、再結晶する。

収量：1.1重量部

融点：172~173℃(クロルベンゾールから)

N計算値 10.15%, N実測値 10.0%

詳細には、A法によつて化合物4、5、6、7、15、16、17、18、25及び26を、B法によつて化合物9、10、11、14、20、21及び22を相応する出発物質を使用して製造した。

前記に列挙した化合物を製造するためにA法又はB法を同様に使用することができる。

#### 例 2

メチルメタクリレートとメタクリル酸とからの、平均分子量35000及び粘度86を有する共重合体140.0重量部、トリメチロールエ

2.5重量部を攪拌下にジメチルホルムアミド

25.0容量部に懸濁させる。この懸濁液に $K_2CO_3$

0.3重量部を加える。その後6-オキソ-ア

ントラ(1,9-cd)ピラゾール2(6H)

は溶解して赤色を呈する。溶液を70℃に加熱

し、ジメチルホルムアミド5.0容量部中の1-

ブテンオキシド1.2重量部の溶液を滴加し、反

応混合物を4時間100℃に保ち、その際暗褐

色の溶液を放冷し、 $H_2O$ /氷120.0容量部上

に注ぐ。沈殿した固体物質を濾取し、再結晶す

る。

収量：1.9重量部=理論値の58%

融点：146℃(キシロールから)

N計算値 9.55%, N実測値 9.3%

##### B 法

6-オキソ-アントラ(1,9-cd)ピ

ラゾール2(6H)120重量部を、ビリジ

ン480.0容量部に攪拌しながら溶かす。次い

で10分間に、新しく蒸留したプロピオニルク

ロリド7.8重量部を滴加する、その際温度は約

タン-トリアクリレート140.0重量部及びトリ-[4-(3-メチル-フェニルアミノ)-フェニル]-メチルアセテート1.5重量部を、エチレングリコールモノエチルエーテル1400.0重量部に溶かす。

この溶液それぞれ16.8重量部に、表Iに列挙した光開始剤0.05重量部を加える。溶液を、固形物が溶解するまで攪拌し、その後濾過し、プレート式濾心機上で100 rpmで、その表面に気相化学的相転化処理を施したアルミニウム薄板上へ塗布す。乾燥した膜を、水267.0重量部中のカルボキシメチルセルロース2.0重量部、酸類1.0重量部、サポニン1.0重量部及びソルビン酸0.12重量部の被覆層で被覆し、乾燥し、それぞれ2分間、真空写真器中でイーストマン・コダック社の21段階のハーフトーン板(Kodak, Photographic Tablet No. 2)の下で露光する。該板の密度範囲は0.15の密度間隔で密度範囲0.05~3.05である。光源としては距離72cmにある8000Wのキセノン

点光源ランプを使用する。

それから、露光した板を、水1000質量部中のメタ珪酸ナトリウム9水和物15重量部、ポリエチレングリコール6000 3重量部、レビュリン酸0.6重量部及び水酸化ストロンチウム0.3重量部よりなりかつpH 11.9を有する現像液で30秒間画像不在部分を拭取り、次いで水で洗浄する。

現写層を上述したように処理し、ハーフトーン板の完全に写像された段階の数から調べる物質の光開始剤作用を定めることができる。この場合一般的規則「現段階の数が大きければ大きいほど、実際の感光度はますます高くなる」が当てはまる。

表IIは、上記に記載した方法を用いて化合物を調べた結果をまとめたものであり、第3及び第4欄はそれぞれ完全に写像された現段階の数ないしは丁度まだ認めうる現段階の数を記す。相並んで存在する2つの現段階の感光度は係数 $\sqrt{2}$ だけ異なる。現段階0には光学密度0.05

(フィルム材料の固有吸収)が相当する。

表 I

化合物： 実験番号： 現段階数  
完全に写像： まだ認識可能

1	1	1	4
2	2	0	2
3	3	0	2
5	4	1	3
7	5	1	5
9	6	1	6
10	7	1	4
11	8	1	5
14	9	1	5
25	10	1	4
26	11	1	4

## 例 3

2-メチル-2-メトキシ-ペンタノン-4  
290重量部中のジアリルイソフタレートブレ  
ポリマー36重量部及びペンタエリスリット-  
トリアクリレート9重量部の溶液をつくる。

この溶液33.5重量部宛に表IIに挙げた光開始剤0.16重量部を加え、完全に溶解するまで攪拌する。

その後溶液を濾過し、プレート式遠心機で1000rpmで、機械的に珪面化したアルミニウム薄板上へもたらす。十分に乾燥した後(50℃で15分)、感光性層を21段階のハーフトーン灰色板(Kodak Photographic Step Tablet No. 2)の下で、真空現写機中で8000Wのキセノン点光源ランプを用い72cmの距離から露光する。露光後、試料を画像不在部分を除去するために60秒間1,1,1-トリクロルエタン中に浸漬し、次いで純粋な溶剤を噴射する。

引続き、各板をフラスコ内のタンポンを用いて、西ドイツ特許公開公報第1940280号に記載されている、炭酸(85%)12.0容量部、フラビヤゴム(14°Be)80.0容量部、弗化水素酸(50%)0.2容量部、過酸化水素(30%)0.5容量部、水7.3容量部よりな

る腐蝕液で処理する。

その後、脂肪インキを拭込む。相対的感光度は、次表に掲げた現段階数の比較から得られる。

表 II

化合物： 実験番号： 現段階数  
完全に写像： まだ識別可能

1	12	8	0
2	13	5	7
3	14	3	6
4	15	8	10
5	16	7	8
6	17	7	10
7	18	5	7
8	19	14	17
9	20	8	11
10	21	8	10
11	22	5	8
12	23	7	9
13	24	2	6

14	25	6	9
15	26	0	3
16	27	2	5)
17	28	2	6
18	29	3	5
19	30	9	12
20	31	3	7
21	32	9	13
22	33	2	6
23	34	1	3
24	35	1	3
25	36	4	8
26	37	5	8
27	38	6	10
29	39	4	7

#### 例 4

それぞれ、メチルメタクリレートとメタクリル酸との、平均分子量35000及び酸価86を有する共重合体140.0重量部、ペンタエリスリットートリアクリレート140.0重量部、

ル酸との、平均分子量43000及び酸価86を有する共重合体140.0重量部、トリメチロールエタンートリアクリレート140.0重量部及び青色アゾ染料(2,4-ジニトロ-6-クロル-ベンゾールジアゾニウム塩に2-メトキシ-5-アセチルアミノ-N-シアノエチル-N-ヒドロキシエチルアニリンをカップリングさせて得られる)1.5重量部をエチレングリコールモノエチルエーテル1400.0重量部中に含有する5つの溶液を用意する。

これら溶液のそれぞれに化合物6、7、9、17ないしは28を加え、固形分が溶解するまで攪拌する。

溶液を濾過し、プレート濾心機(100 mm)で、電気化学的に粗面化し、陽極酸化したアルミニウム薄板上へ振飛ばす。

その後、感光性を、ポリビニルアルコール3.5重量部、硫酸ラクリルエーテルナトリウム1.0重量部及び水96.5重量部の溶液で被覆し、乾燥する。その後の処理は例1に応じて行な

特開 昭52-83369(10)

トリ-(4-(3-メチルフェニルアミノ)-フェニル)-メチルアセテート1.5重量部をエチレングリコールモノエチルエーテル1400.0重量部中に含有する3つの溶液を用意する。

これら溶液のそれぞれに、化合物1、4ないしは9を7.0重量部加える。

溶液をプレート式濾心機を用いて、電気化学的に粗面化したアルミニウム薄板上へ振飛ばし、例1に記載したように、被覆層で被覆し、減光し、現像する。実験結果の評価は同様に例1に応じて行なう。表IVは得られた膜の概略を示す。

表 IV

化合物： 実験番号： 複段階数  
完全に写像： まだ識別可能

1	40	1	7
4	41	3	8
9	42	1	6

#### 例 5

それぞれ、メチルメタクリレートとメタクリ

う。

表Vは実験結果の概略を示す。

表 V

化合物： 実験番号： 複段階数  
完全に写像： まだ識別可能

6	43	4	7
7	44	1	3
9	45	5	6
17	46	0	2
28	47	1	3

#### 例 6

エチレン/無水マレイン酸1:1の共重合体とアリルアミンとからの、西ドイツ国特許公開公報第2203732号の例9による反応生成物4.0重量部、ペンタエリスリットートリアクリレート1.0重量部及び下記に記載する光開始剤0.09重量部をメチルエチルケトン57.5重量部中に含有する5つの溶液をつくる。

光開始剤としては、化合物5、8、19及び27を使用し、比較のため光開始剤として公知

ミヒラーのケトンを使用する。

溶液を濾過し、プレート式遠心機を用いて、機械的に粗面化したアルミニウム基板上也もたらし、乾燥する。

8000Wキセノン点光源複写機中でハーフトーン板 (Kodak Photographic Step Tablet No. 2) の下で (距離72cm) 2分間露光した後、試料をメチルエチルケトン中に1分間浸漬することにより現像する。その後、これを水で洗浄し、例2に記載したように後処理する。

相対的照光度は、表Ⅳに掲げた複段階数の比較から明らかである。

表 Ⅳ

化合物： 実験番号：		複 段 階 数	
		完全に写像：	まだ識別可能
5	48	4	8
8	49	4	7
19	50	5	7
27	51	5	8
ミヒラーのケトン	52	2	6

比較のため使用したミヒラーのケトンは、同時に試験したオキソアントラピラゾールよりも著しく低い開始活性を示す。

代 理 人      弁 護 士      ローランド・ゾンデルホフ  
(ほか1名)